



3

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 46 451 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 46 451.6
㉑ Anmeldetag: 13. 12. 95
㉒ Offenlegungstag: 19. 6. 97

⑤ Int. Cl.⁶:
C 09 J 175/04
C 09 J 11/00
C 09 J 5/06
C 08 G 18/72
C 08 G 18/22
C 08 G 18/40
F 16 B 11/00
// C 09 J 175/06,
175/08, C 08 G 18/48,
18/42, 18/62, 18/76,
18/73, 18/75, 18/79

DE 195 46 451 A 1

㉗ Anmelder:
Ernst Sonderhoff GmbH & Co. KG, 50829 Köln, DE

㉘ Vertreter:
Buschhoff-Hennicke-Vollbach, 50672 Köln

㉙ Erfinder:
Giesen, Franz-Josef, 50935 Köln, DE

㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 32 20 097 C2
DE 44 01 572 A1
DE 37 34 340 A1
DE 33 47 045 A1
DE 33 47 045 A1
DE 94 04 313 U1
GB 20 89 822 A
EP 05 04 436 A1

FOCK, Jürgen, SCHEDLITZKI, Dietmar:
Zweikomponentige Polyurethanklebstoffe. In:
Adhäsion 1989, H.1/2, S.15-26;
OERTEL, Günter: Kunststoff-Handbuch,
Polyurethane, 2.Aufl., Bd.7, 1983, S.581-587;
JP 3-182584 A., In: Patents Abstracts of Japan,
C-881, Nov. 5, 1991, Vol.15, No.431;

㉛ Polyurethankleber und Anwendungsverfahren hierfür

㉜ Die Erfindung ist auf einen Zweikomponenten-Polyurethankleber gerichtet, der bevorzugt für die Klebeverbindung von Einzelteilen zu einbaufähigen Systemteilen in der industriellen Fertigung bestimmt ist und dessen Besonderheit darin besteht, daß die Isocyanatkomponente aus einer Kombination eines bei Raumtemperatur zu einem weich-flexiblen Klebefilm rasch reagierenden Isocyanats und einem bei Raumtemperatur nur langsam, bei erhöhter Temperatur aber zu einer zäh-harten Klebeverbindung rasch reagierenden Isocyanats oder Isocyanurates besteht.

DE 195 46 451 A 1

Die Erfindung betrifft einen Zweikomponenten-Polyurethankleber, insbesondere für die Klebeverbindung von Einzelteilen zu einbaufähigen Systemteilen im industriellen Fertigungsbereich, bestehend aus einer Polyolkomponente (A) und einer Isocyanatkomponente (B). Ferner ist die Erfindung auf ein Anwendungsverfahren für solche Klebstoffe gerichtet.

Polyurethankleber sind seit langem in zahlreichen Typen bekannt und gebräuchlich. Die bekannten Zweikomponenten-Polyurethankleber verwenden als Vernetzermponente ein Isocyanat, das bei Raumtemperatur rasch ausreagiert. Handelsübliche Isocyanatkomponenten sind vor allem Diphenylmethan-Diisocyanat (MDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Nonyl-Diisocyanat (NDI) und Hexamethylen-Diisocyanat (HDI). Es sind aber auch Isocyanate bekannt, die bei Raumtemperatur nur sehr langsam reagieren, bei erhöhten Temperaturen in der Größenordnung von 50°C bis 150°C dagegen rasch reagieren. Hierzu gehören vor allem Isophoron-Diisocyanat (IPDI).

Für die Polyolkomponente der Polyurethan-Klebstoffe werden zumeist Polyole auf der Basis von Polyether, Polyester, Polybutadien oder auch Polycaprolactone verwendet. Dabei ist es auch bekannt, der Polyolkomponente einen Mischkatalysator auf der Basis von Amin und Zinn zuzusetzen, um die Vernetzungsreaktion auszulösen und zu beschleunigen.

In der Praxis, insbesondere bei Verwendung der Polyurethankleber im industriellen Fertigungsbereich, wie z. B. in der Automobilindustrie, besteht das Problem, Einzelteile zunächst zu einem Systemteil zu verkleben, das anschließend unter Passung gefügt und eingebaut wird. Die einzelnen Fertigungsteile können hierbei aus Metall oder Kunststoff bestehen. Vielfach müssen mehrere Metall- oder Kunststoffqualitäten untereinander oder miteinander verbunden werden. Die technologischen Anforderungen an die Klebeverbindungen sind häufig sehr hoch. Die Verklebungen müssen hohen mechanischen und häufig auch hohen chemischen Belastungen sowie nicht selten auch hohen Temperaturbeanspruchungen standhalten. Zur automatischen Verbauung der Systemteile ist ein zu einer weich-flexiblen Klebstoffmasse ausreagierender Kleber vorteilhaft, damit beim nachfolgenden Einbau der verklebten Systemteile etwaige Maßtoleranzen aufgrund der Flexibilität des Klebers ausgeglichen werden können. Im Betriebszustand ist dagegen häufig ein Kleber gefordert, der zu einer harten bzw. zäh-elastischen Klebemasse ausreagiert.

Aufgabe der Erfindung ist es vor allem, einen zweikomponentigen Polyurethankleber zu schaffen, mit dem das vorgenannte Problem in vorteilhafter Weise gelöst werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Isocyanatkomponente (B) des Zweikomponenten-Polyurethanklebers aus einer Kombination eines bei Raumtemperatur zu einem weichflexiblen Klebefilm rasch reagierenden Isocyanats und einem bei Raumtemperatur nur langsam, aber bei erhöhter Temperatur zu einer zäh-harten Klebeverbindung rasch reagierenden Isocyanats besteht. Hierbei empfiehlt es sich, der Polyolkomponente (A) des Polyurethanklebers einen Katalysator in Form einer Metallorganoverbindung auf der Basis von Eisen, Titan, Zinn, Zink, Wolfram od. dgl. zuzusetzen, der bei Anwendung des Klebers die Polyurethanreaktion in Gang setzt und bewirkt, daß hierbei ein

bestimmter Vernetzungszustand, d. h. eine bestimmte Vorvernetzung der Klebstoffmasse erreicht wird.

Mit der Erfindung wird demgemäß ein Zweikomponenten-Polyurethankleber geschaffen, der bei etwa 20°C Raumtemperatur rasch zu einer weich-elastischen Klebstoffmasse vernetzt (Vorvernetzung). Dieser Zustand der Klebstoffmasse ist über einen längeren Zeitraum, der mehrere Wochen betragen kann, bei Raumtemperaturen gegeben. In diesem Zeitintervall kann das aus den verklebten Einzelteilen bestehende System bzw. Einbauteil verbaut, d. h. gefügt und eingebaut werden. Hierbei werden etwaige Maßtoleranzen und Passungungenauigkeiten von dem weich-elastischen Kleber aufgenommen bzw. ausgeglichen. Nach dem Einbauvorgang erfolgt unter Temperatureinwirkung, d. h. bei einer Temperaturerhöhung, die in der Größenordnung von mindestens 50 bis 150°C liegen kann, die Nachreaktion der Klebstoffmasse unter Einwirkung des nur bei dieser erhöhten Temperatur rasch reagierenden Anteils an Isocyanat, so daß sich unter Einfluß dieser Temperaturerhöhung eine durch vollständige Vernetzung verhärtete, im allgemeinen zäh-elastische Klebemasse bzw. Klebeverbindung von hoher mechanischer und auch chemischer Belastbarkeit sowie auch hoher Temperaturbeständigkeit ergibt.

Der bei dem erfindungsgemäßen Klebstoff verwendete Katalysator weist kein Amin auf, so daß eine zu rasche Aushärtung der Klebemasse unter Bedingungen der Raumtemperatur vermieden wird. Er besteht aus einer Metallorganoverbindung, insbesondere einer solchen auf der Basis von Eisen, Titan, Zinn, Zink, Wolfram od. dgl. Ein solcher Katalysator setzt bei der Klebeverbindung der Teile die rasche Vorvernetzung des Klebers zu der weichelastischen Klebemasse, deren Zustand über längere Zeit erhalten bleibt, in Gang und bewirkt, daß in dieser Phase der Vorvernetzung ein vorbestimmter Vernetzungszustand erreicht wird, unter dem die Klebemasse ihren zunächst noch weich-elastischen Zustand beibehält. Durch die nachfolgende Wärmezuführung, d. h. bei einer Temperatur deutlich über Raumtemperatur, die im allgemeinen bei 50°C bis 150°C oder darüber liegt, erfolgt dann unter der Einwirkung des bei Raumtemperatur nur langsam reagierenden Isocyanatanteils die Nachvernetzung, bei der der Kleber zu der zähharten Klebemasse hoher Festigkeit aushärtet.

Bei dem erfindungsgemäßen Polyurethankleber ist dessen Polyolkomponente im Grunde frei wählbar. Sie besteht zweckmäßig aus einem Polyol auf der Basis von Polyether, Polyester, Polybutadien oder Polycaprolactone, vorzugsweise aus einem cykloaliphatischen Caprolactonpolyol. Für das bei Raumtemperatur rasch ausreagierende Isocyanat können die ebenfalls hier gebräuchlichen Isocyanate eingesetzt werden, insbesondere die im Anspruch 4 angegebenen Isocyanate. Auch für den nur bei einer oberhalb der Raumtemperatur rasch reagierenden Anteil an Isocyanat können bekannte Isocyanate eingesetzt werden, vorzugsweise Isophoron-Diisocyanat (IPDI). Je nach Einsatzzweck des erfindungsgemäßen Klebers und je nach stofflichem Aufbau desselben können die Mengenanteile der beiden Isocyanatkomponenten schwanken. Im allgemeinen ist der Anteil des nur bei erhöhter Temperatur rasch ausreagierenden Isocyanats gleich oder auch größer als der Anteil des bei Raumtemperatur rasch reagierenden bzw. vernetzenden Isocyanats.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen zweikomponentigen Polyurethanklebers lassen sich Teile, wie insbeson-

dere solche aus Metall und/oder Kunststoff in der Weise verkleben und verarbeiten, daß unter Verwendung des im wesentlichen in zwei Stufen reagierenden Polyurethanklebers der genannten Art zunächst die Teile unter Raumtemperatur unter Ausbildung der weich-flexiblen Klebeverbindung verbunden werden, worauf das so gebildete Systemteil montiert bzw. eingebaut bzw. eingefügt wird und anschließend die Klebeverbindung bei erhöhter Temperatur, die vorzugsweise mindestens 50°C bis 150°C beträgt, zu der zäh-harten Klebemasse nachvernetzt wird, d. h. zur vollständigen Ausreagierung gebracht wird.

Im folgenden werden zwei vorteilhafte Ausführungsbeispiele der Erfindung angegeben:

Beispiel 1

Ein aliphatischer Polyurethansystem-Kleber wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

Komponente A

100 g Cykloaliphatisches Caprolactonpolyol 0,2 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g, Metallkatalysator in Form einer Metallorganoverbindung auf der Basis von Eisen, Titan, Zinn, Zink, Wolfram od. dgl., vorzugsweise Dibutylzinn-dilaurat oder Eisenacetylacetonat, 0 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g, Farbpigment (Rußpaste) 40 bis 80 g, vorzugsweise 50 g, Füllstoff, vorzugsweise Calciumcarbonat,

Komponente B:

40 bis 60 g, vorzugsweise 50 g bei Raumtemperatur rasch reagierendes Isocyanat, vorzugsweise HDI-Biuret-Isocyanat 40 bis 60 g, vorzugsweise 50 g nur bei erhöhter Temperatur rasch reagierendes Isocyanat, vorzugsweise IPDI-Isocyanurat.

Die vorgenannten Komponenten A und B können im stöchiometrischen Verhältnis OH/NCO von z. B. 1 : 1 auf einer Zweikomponenten-Niederdruck-Misch- und Dosieranlage verarbeitet werden. Dabei kann das Klebstoff-Reaktionsgemisch direkt auf die zu verklebenden Teile, z. B. in Nuten derselben, eingebracht werden. Der Kleber härtet hierbei unter Raumtemperaturbedingungen innerhalb weniger Minuten zu einer weich-elastischen Klebstoffmasse aus. Das aus den so verklebten Einzelteilen bestehende Systemfertigteile kann anschließend montiert bzw. eingebaut werden, z. B. im Automobil. Der bei der Vorvernetzung sich bildende zunächst noch weich-elastische Kleber macht hierbei die Einpassung und den Einbau des Systemteils möglich, da etwaige Maßtoleranzen durch die weich-elastische Klebstoffmasse ausgeglichen werden können. Damit ergibt sich die Möglichkeit, das Systemteil schnell und auch auf vollautomatischem Wege zu verbauen. Anschließend kann dann das Systemteil mit seiner Klebeverbindung einer erhöhten Temperatur in der Größenordnung von mindestens 50°C bis 150°C unterworfen werden, bei der der Anteil des IPDI-Isocyanurats die vollständige Vernetzung mit der Polyolkomponente bewirkt, so daß sich eine zäh-elastische Klebstoffverbindung hoher Festigkeit ergibt. Beim Einbau des Systemteils in ein Automobil kann die Temperaturerhöhung auch durch die Motorwärme desselben bewirkt werden, sofern das System- bzw. Einbauteil im Wärmebereich des Motors liegt.

Die Härte der nach dem vorgenannten Verfahren er-

zielten Klebeverbindung beträgt nach der bei Raumtemperatur erfolgten Vorvernetzung in den ersten Monaten 60 bis 80 Shore A, ihre Haftfestigkeit im Zugversuch 15 N/mm². Unter Temperatur und ASTM Nr. 2 Öleinwirkung, 120°C, 1 Tag bis 50 Tage, beträgt ihre Haftfestigkeit konstant 25 bis 30 N/mm².

Beispiel 2

Ein Polyurethan-Klebstoff auf der Basis der Kombination eines aromatischen und aliphatischen Polyurethansystems wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

Komponente A

100 g Polyolkomponente, z. B. Polyesterpolyol/Polybutadienpolyol 0,2 bis 1,0 g, vorzugsweise 0,5 g Metallkatalysator (wie Beispiel 1) 0 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g Farbpigment (Rußpaste) 40 bis 80 g, vorzugsweise 50 g, Füllstoff, z. B. Calciumcarbonat,

Komponente B

In Kombination 30:70

30 g bei Raumtemperatur rasch reagierendes polymeres MDI-Isocyanat

70 g bei Raumtemperatur langsam reagierendes IPDI-Isocyanurat.

Die Verarbeitung dieses zweikomponentigen Polyurethansystems kann in der gleichen Weise erfolgen wie im Beispiel 1.

Da bei dem erfindungsgemäßen Polyurethankleber die Klebeverbindung unter Raumtemperaturen flexibel verbleibt, lassen sich selbst großvolumige Teile problemlos unter Ausgleich von Toleranzen verbinden und im industriellen Fertigungsbereich unter Einpassung und Fügung verbauen. Durch die nachfolgende Temperatureinwirkung auf den Kleber werden, wie erwähnt, endgültige hervorragende Werte bezüglich der Haftfestigkeit, der mechanischen Stabilität, der Vibrationsfestigkeit, der chemischen Resistenz und auch der Temperaturbelastbarkeit der Klebeverbindung erreicht. Außerdem ermöglicht die zäh-harte Klebeverbindung auch eine Geräuschkopplung im Einsatz der verbauten Teile.

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Polyurethankleber, insbesondere für die Klebeverbindung von Einzelteilen zu einbaufähigen Systemteilen in der industriellen Fertigung, bestehend aus einer Polyolkomponente (A) und einer Isocyanatkomponente (B), dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatkomponente (B) aus einer Kombination eines bei Raumtemperatur zu einem weichflexiblen Klebefilm rasch reagierenden Isocyanats und einem bei Raumtemperatur langsam, aber bei erhöhter Temperatur zu einer zäh-harten Klebeverbindung rasch reagierenden Isocyanats oder Isocyanurates besteht.

2. Polyurethankleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente (A) einen Katalysator in Form einer Metallorganoverbindung auf der Basis von Eisen, Titan, Zinn, Zink, Wolfram enthält, z. B. Dibutylzinn-dilaurat oder Ei-

senacetylacetonat.

3. Polyurethankleber nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente (A) aus einem Polyol auf der Basis von Polyether, Polyester, Polybutadien oder Polycaprolactone besteht, vorzugsweise aus einem cykloaliphatischen Caprolactonpolyol.

4. Polyurethankleber nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das bei Raumtemperatur rasch reagierende Isocyanat aus Diphenylmethan-Diisocyanat (MDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Nonyl-Diisocyanat (NDI) oder Hexamethylen-Diisocyanat (HDI) besteht.

5. Polyurethankleber nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das nur bei erhöhter Temperatur rasch reagierende Isocyanat ein Isophoron-Diisocyanat (IPDI) oder IPDI-Isocyanurat ist.

6. Polyurethankleber nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des nur bei erhöhter Temperatur rasch ausreagierenden Isocyanats gleich oder größer ist als der Anteil des bei Raumtemperatur rasch reagierenden Isocyanats.

7. Polyurethankleber nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem aliphatischen Polyurethansystem folgenden Aufbaus besteht:

Komponente A

100 g Cykloaliphatisches Caprolactonpolyol 0,2 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g, Katalysator aus einer Metallorganoverbindung auf der Basis von Eisen, Titan, Zinn, Zink, Wolfram, z. B. Dibutylzinndilaurat oder Eisenacetylacetonat,

0 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g, Farbpigment (Rußpaste) 40 bis 80 g, vorzugsweise 50 g, Füllstoff, z. B. Calciumcarbonat

Komponente B

40 bis 60 g, vorzugsweise 50 g HDI-Biuret-Isocyanat 40 bis 60 g, vorzugsweise 50 g IPDI-Isocyanurat.

8. Polyurethankleber nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem kombinierten aromatisch-aliphatischen Polyurethansystem folgenden Aufbaus besteht:

Komponente A

100 g Polyolkomponente, z. B. Polyesterpolyol/Polybutadienpolyol

0,2 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g, Katalysator aus einer Metallorganoverbindung auf der Basis von Eisen, Titan, Zinn, Zink, Wolfram, z. B. Dibutylzinndilaurat oder Eisenacetylacetonat,

0 bis 1 g, vorzugsweise 0,5 g, Farbpigment (Rußpaste)

40 bis 80 g, vorzugsweise 50 g, Füllstoff, z. B. Calciumcarbonat

Komponente B

25 bis 40 g, vorzugsweise 39 g bei Raumtemperatur rasch reagierendes Polymeres MDI-Isocyanat

60 bis 75 g, vorzugsweise 70 g bei Raumtemperatur langsam reagierendes IPDI-Isocyanurat.

9. Verfahren zum Verkleben von Teilen aus Metall und/oder Kunststoff zu einem einbaufähigen Systemteil unter Verwendung eines zweikomponentigen Polyurethanklebers, dadurch gekennzeichnet, daß ein im wesentlichen in zwei Stufen reagierender Polyurethankleber eingesetzt wird, der bei Verklebung der Teile unter Raumtemperatur zu einer

weichflexiblen Klebeverbindung vorvernetzt, wobei das so verklebte Systemteil montiert bzw. eingebaut wird, worauf die Klebeverbindung bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von mindestens 50 bis 150°C, zu einer zäh-harten Klebeverbindung zur Ausreaktion gebracht wird.